



FACOLTA' DI FARMACIA

## Separazione di Fase Soluzioni Binarie



C. A. Mattia



## Soluzioni binarie

- Consideriamo una soluzione di due liquidi volatili **A** e **B**.
- Entrambi i liquidi sono in equilibrio con il loro vapore, ad una determinata pressione di vapore.
- La composizione del liquido e del vapore sono uguali o diverse?
- Dall'esperienza ci aspettiamo che il **liquido** con il punto di ebollizione più basso sia più **ricco** nella fase vapore.

C. A. Mattia

2



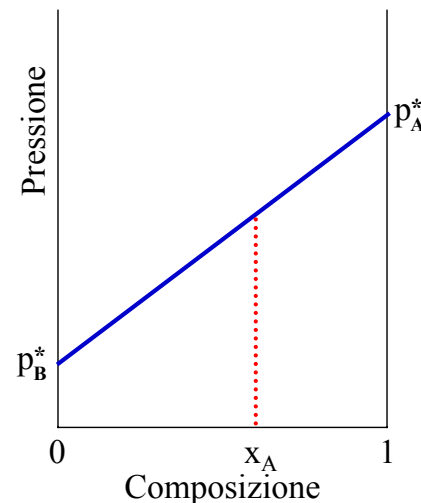
## Diagramma liquido-vapore

- Assumiamo che i liquidi volatili **A** e **B** seguano la legge di Raoult.

$$p_A = x_A p_A^* \quad p_B = x_B p_B^*$$

- Calcoliamo la pressione totale

$$p = p_A + p_B = x_A p_A^* + x_B p_B^* \\ = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A$$



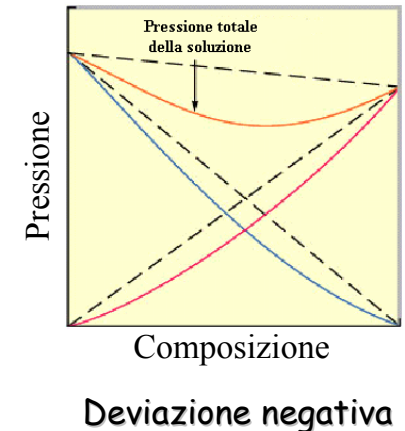
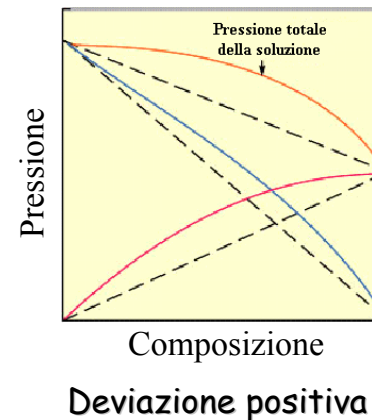
C. A. Mattia

3



## Soluzioni non ideali

- La maggior parte delle soluzioni non sono ideali.
- Le interazioni tra **A** e **B** sono diverse da quelle **AA** e **BB**.



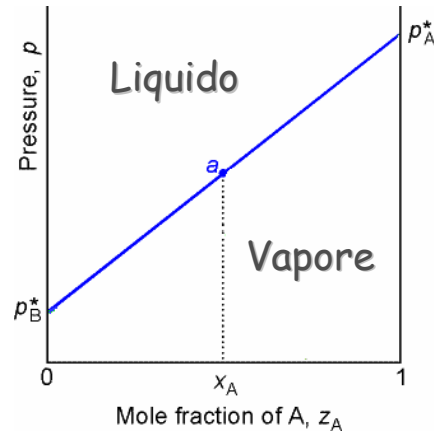
C. A. Mattia

4



# Diagramma liquido-vapore

- Possiamo interpretare il grafico come un diagramma di fase.
- Al di sopra della retta, la pressione totale è superiore alla pressione di vapore ed è presente solo il liquido.
- Al di sotto, la pressione di vapore è superiore alla pressione totale, e si può avere un equilibrio liquido-vapore.



# Diagramma liquido-vapore

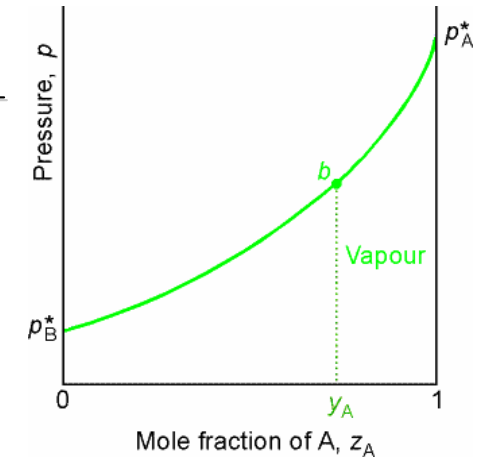
- Possiamo ora calcolare la composizione del vapore ( $y$ ) e la pressione totale assumendo la legge di Dalton

$$y_A = p_A/p \quad y_B = p_B/p$$

$$y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A}$$

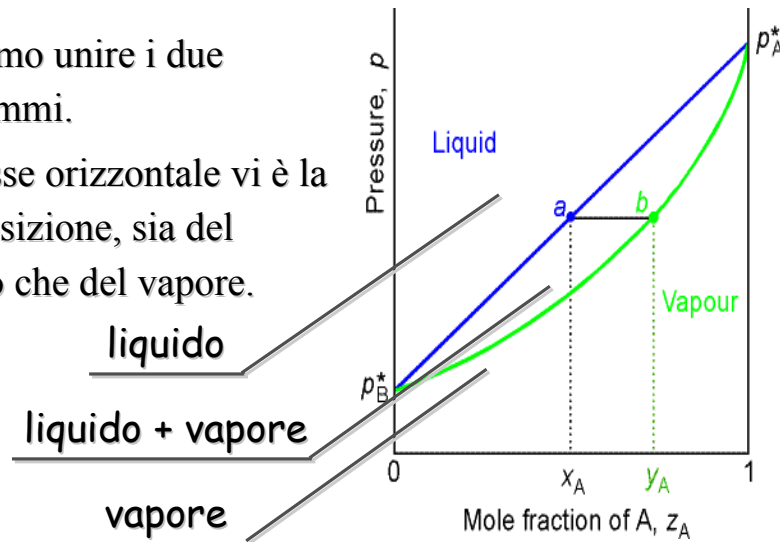
$$x_A = \frac{y_A p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) y_A}$$

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) y_A}$$



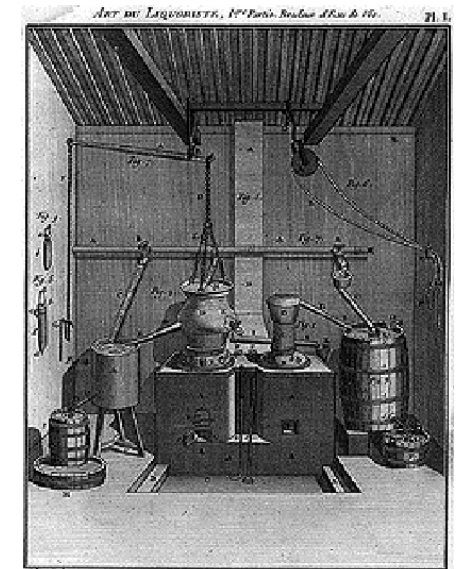
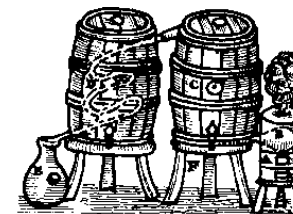
# Diagramma liquido-vapore

- Possiamo unire i due diagrammi.
- Sull'asse orizzontale vi è la composizione, sia del liquido che del vapore.



# Distillazione

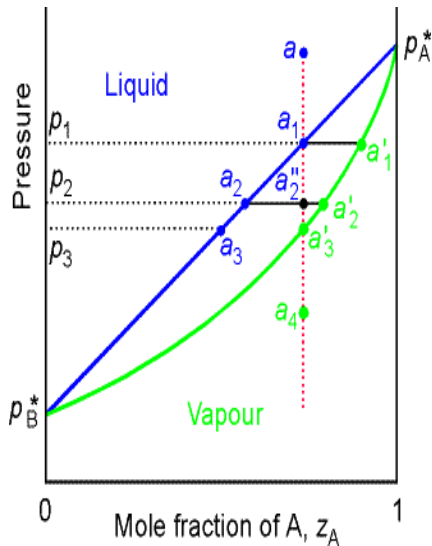
- La **Distillazione** è il processo di separazione di un liquido da una soluzione sfruttando la diversa pressione di vapore (o il **diverso punto di ebollizione**).



Early Distillery



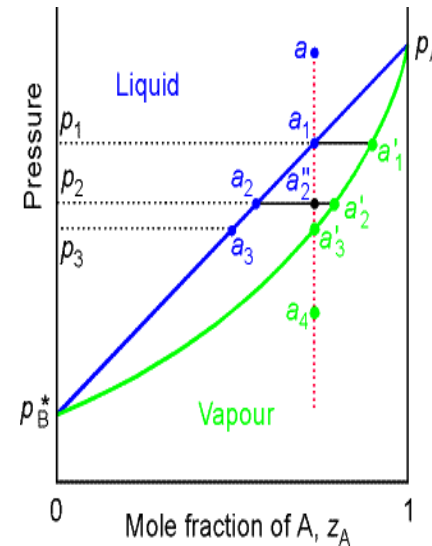
# Distillazione a pressione



- Nel punto  $a$  è presente solo il liquido.
- Diminuisce la pressione.
- Al punto  $a_1$  alla pressione  $p_1$  compare il vapore.
- Il vapore ha la composizione  $a_1'$  ed è più ricco nel componente  $A$ .
- Portiamo la pressione a  $p_2$ .



# Distillazione a pressione



- La pressione è a  $p_2$ .
- Il vapore ha composizione  $a_2'$ .
- Il liquido ha composizione  $a_2$ .
- Ad  $a_3'$  il liquido residuo ha composizione  $a_3$ .
- Diminuendo la pressione, abbiamo solo vapore



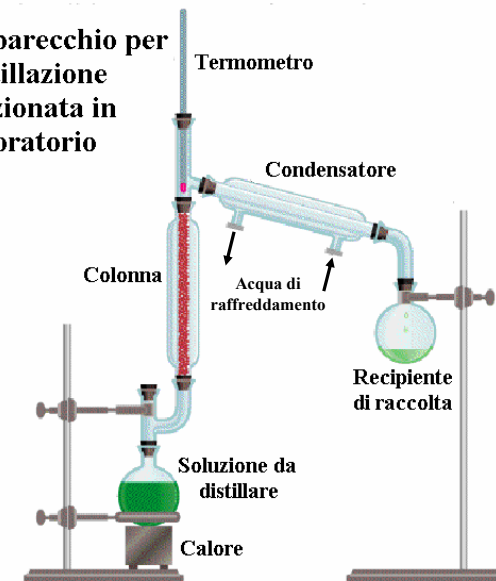
# Distillazione frazionata

- Di solito la distillazione viene effettuata innalzando a pressione costante la temperatura di una miscela di liquidi volatili.
- Possiamo separare le componenti sfruttando il diverso punto di ebollizione.
- Il vapore, più ricco nella componente più volatile, viene rimosso e condensato, pronto per essere distillato nuovamente.



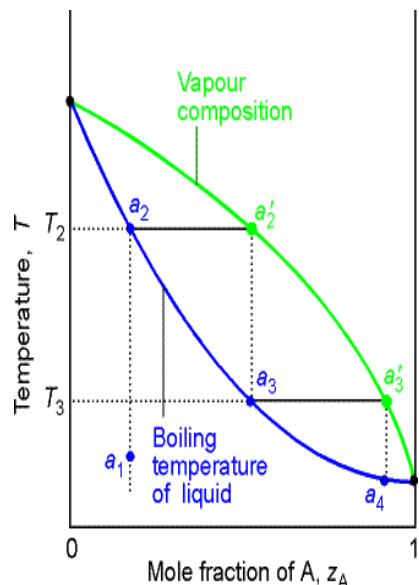
# Distillazione

Apparecchio per distillazione frazionata in laboratorio





## Diagramma temperatura-composizione



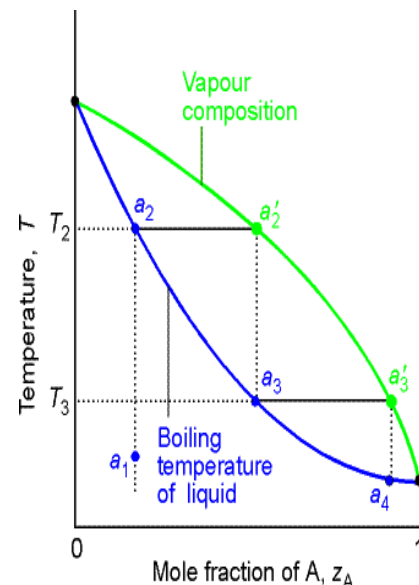
- Questo è un tipico diagramma per una soluzione ideale di due liquidi volatili.
- Nella regione sotto la linea blu vi è solo la fase liquida.
- Nella regione sopra la linea verde è presente solo il vapore.
- Nella zona intermedia vi è un equilibrio.

C. A. Mattia

13



## Diagramma temperatura-composizione



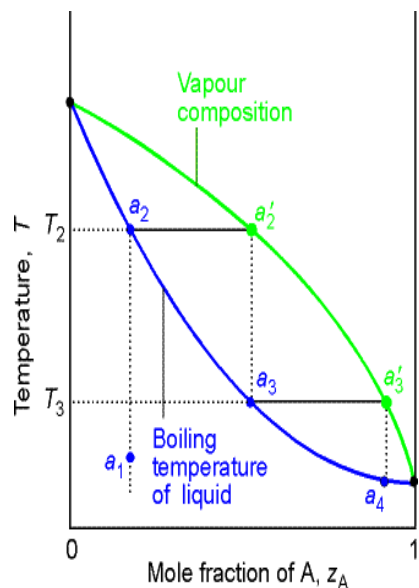
- Nel punto  $a_1$  è presente il liquido.
- Si innalza la temperatura
- La miscela bolle a  $T_2$ .
- Il vapore ha composizione  $a_2'$ .
- Si abbassa la temperatura sino a  $T_3$  del vapore e si condensa.
- Il liquido ottenuto ha composizione  $a_3$ .

C. A. Mattia

14



## Diagramma temperatura-composizione



- Riscaldando il liquido a composizione  $a_3$  si ottiene vapore a composizione  $a_3'$ .
- A poco a poco otteniamo vapore sempre più puro nella componente **A**, quella più volatile.

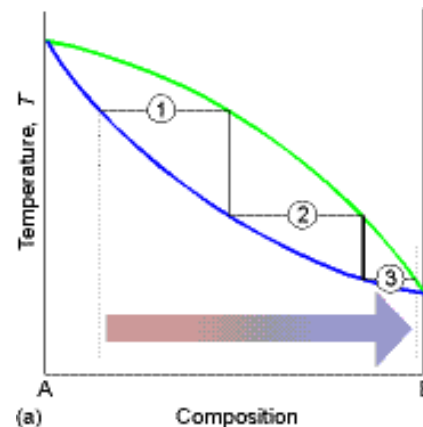
C. A. Mattia

15

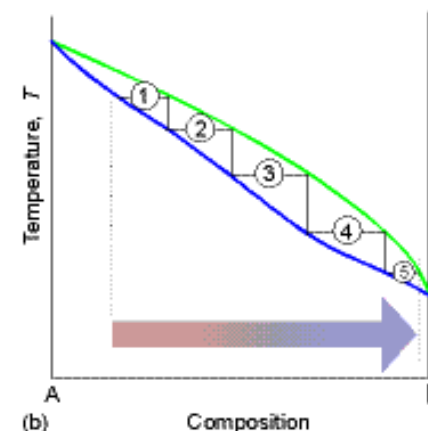


## Distillazione frazionata

- Più vicino sono le curve, più passaggi sono necessari.



(a) Composition



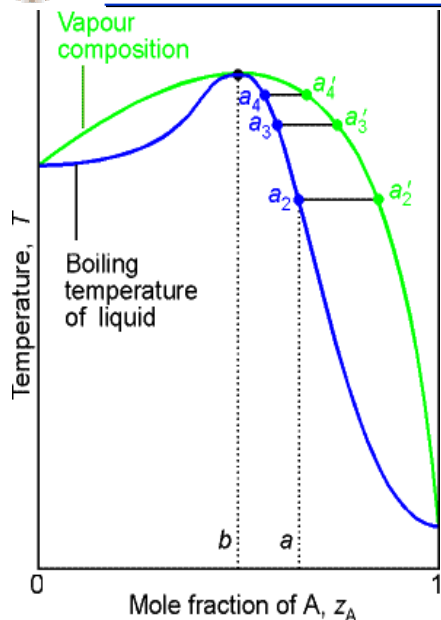
(b) Composition

C. A. Mattia

16



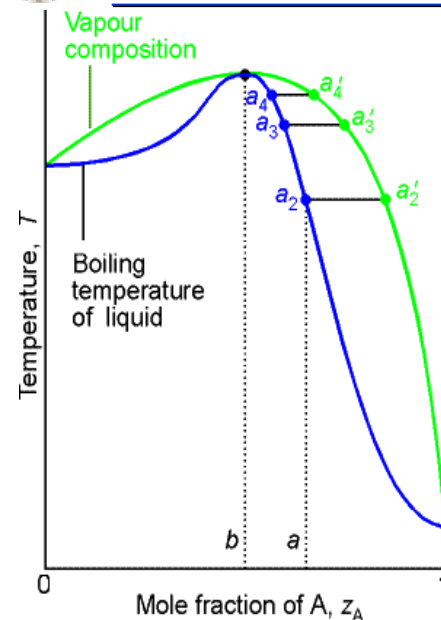
# Azeotropi



- Se le soluzioni non si comportano idealmente, possiamo avere un grafico come quello a sinistra.
- Il **liquido** e il **vapore** convergono ad un massimo di composizione  $b$ .
- Una volta raggiunta questa composizione, non è più possibile proseguire nella separazione per semplice distillazione.
- La composizione  $b$  è chiamata **azeotropo**.
- HCl-H<sub>2</sub>O



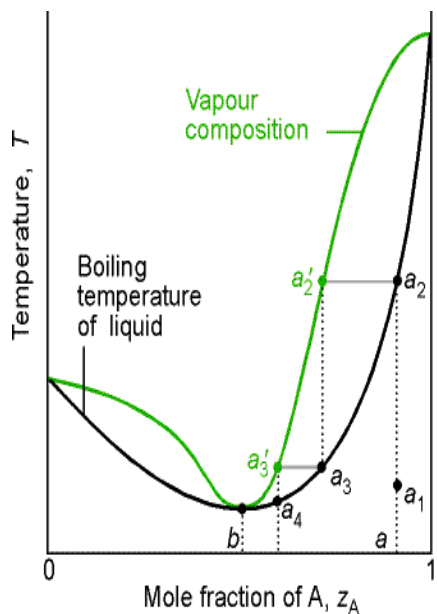
# Azeotropi



- Un azeotropo di **massimo** può essere separato in una componente pura nel distillato.
- Il residuo converge alla composizione  $b$ .



# Azeotropi

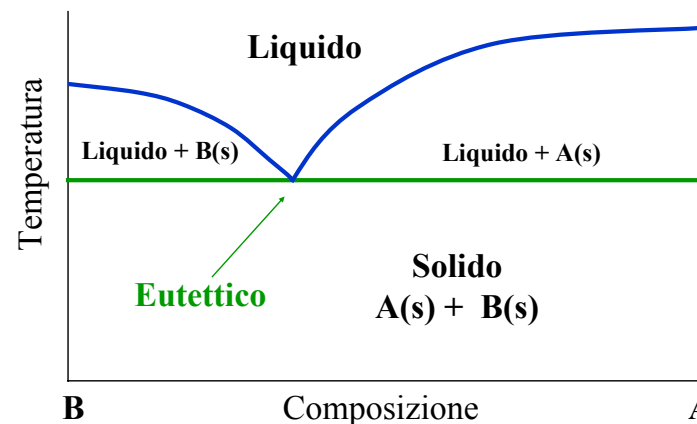


- In un **azeotropo di minimo**, i componenti possono essere separati nel residuo.
- Il distillato converge alla composizione dell'azeotropo.
- EtOH - H<sub>2</sub>O, al 96% EtOH.
- L'azeotropo può venire rotto aggiungendo una terza componente (**benzene**).



# Diagrammi di stato liquido-solido

- **Due solidi quasi immiscibili A e B.**
- **Liquidi completamente miscibili.**
- **Esempio leghe metalliche Sb e Bi**





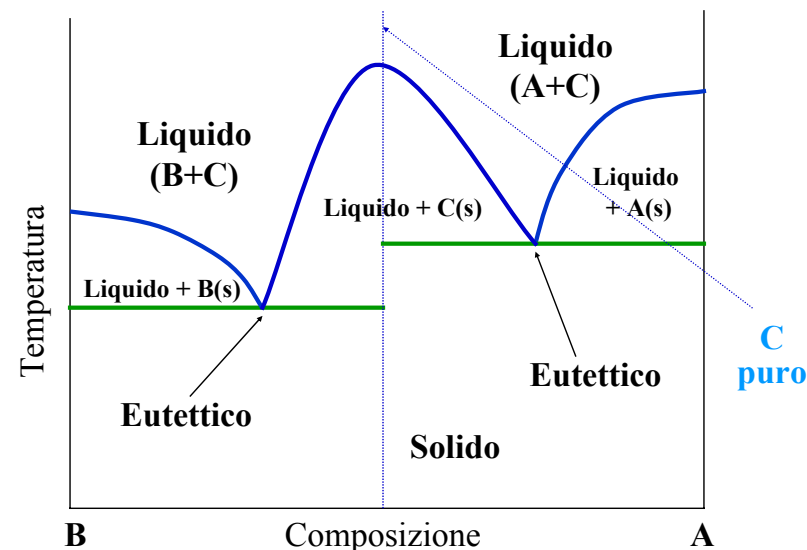
## Eutettico

- Eutettico = facilmente fusibile
- Il liquido a questa composizione solidifica senza variazione di composizione alla temperatura più bassa accessibile per il sistema.
- L'eutettico è sempre di minimo.
- La lega di saldatura è l'eutettico Sn-Pb (~2:1 in massa) con temperatura di fusione di 183 °C.
- L'eutettico NaCl-H<sub>2</sub>O (~1:3 in massa, -21 °C) ha applicazioni sia per eliminare il ghiaccio su strada che per far raggiungere e mantenere temperature basse in contenitori adiabatici (Dewar).



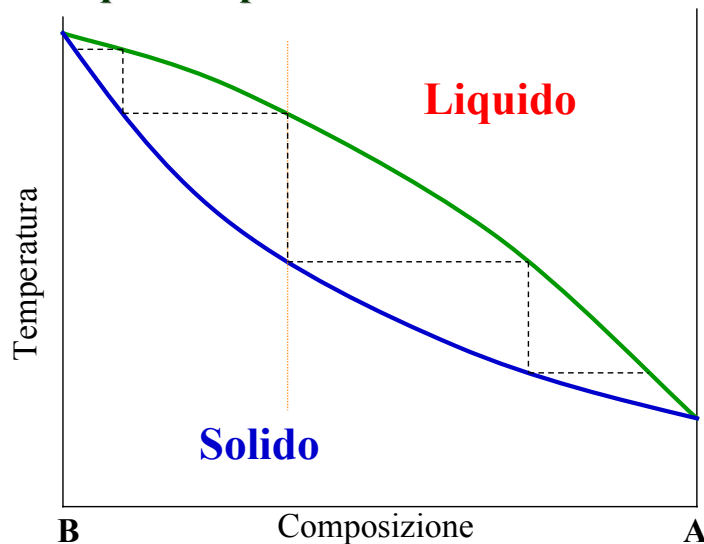
## Formazione di composti

- A, B che si trasformano in C (p.e. AB)



## Diagramma Temperatura composizione

- Per solidi miscibili si ottengono diagrammi simili ai sistemi liquido-vapore.



## Cristallizzazione frazionata

- Come per la distillazione frazionata è possibile separare due composti per cristallizzazione.
- Il procedimento è poco efficiente sia per la lentezza e soprattutto per le difficoltà di separazione di fasi solide.
- Una modifica del metodo è invece usata per realizzare materiali con elevata purezza: raffinazione a zone.



## Raffinazione a zone

- In un sistema reale il raffreddamento avviene molto lentamente e la composizione del solido praticamente non varia. Ovvero il componente in eccesso non ha il tempo per disperdersi nel solido.
- Queste condizioni di non-equilibrio del sistema portano ad una più alta solubilità delle impurezze nella fase liquida rispetto alla fase solida.
- Un esempio è la formazione di un cubetto di ghiaccio che risulta limpido in superficie ma opaco al centro: il congelamento ha inizio dall'esterno e nella fase liquida si accumula l'aria disciolta.



## Raffinazione a zone

- Il campione, di forma cilindrica, viene riscaldato in corrispondenza di una sottile zona circolare (disco) che scorre da una estremità all'altra.
- Le impurezze si accumulano nella zona liquida che le trascina fino ad una estremità del campione.



## Raffinazione a zone

- La raffinazione a zone trova impiego nella preparazione di:
  - **semiconduttori;**
  - **materiali organici puri con caratteristiche organolettiche nettamente diverse dai materiali di partenza (eliminazione di odori sgradevoli dovuti a impurezze);**
  - **metalli (piccole percentuali di carbonio trasformano il ferro nella fragile ghisa; il bismuto è un metallo molto duttile che diventa duro e fragile in presenza di impurezze).**
- Una tecnica molto simile è la distribuzione a zone per introdurre impurezze in modo uniforme e controllato (drogaggio dei semiconduttori).